

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 689 655

(21) N° d'enregistrement national :

92 03999

(51) Int Cl<sup>5</sup> : G 02 F 1/155, B 60 R 1/08

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 02.04.92.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : Société dite: THOMSON-CSF — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 08.10.93 Bulletin 93/40.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : Oppenlander Andreas — Thomson-CSF SCPI.

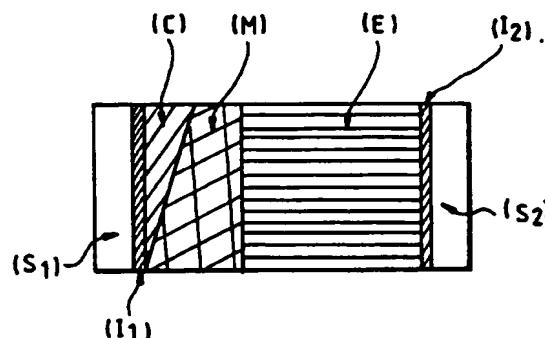
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Esselin Sophie.

(54) Cellule électrochrome à coloration homogène et rapide.

(57) L'invention concerne une cellule électrochrome à coloration rapide et homogène utilisant des moyens permettant de pallier la résistivité trop importante des électrodes transparentes généralement utilisées. Ces moyens peuvent consister en un réseau conducteur appliqué au contact de l'électrochrome, il peut s'agir également d'une couche compensatrice située entre l'électrode d'application de tension sur l'électrochrome et la couche de matériau électrochrome. Cette couche peut être de résistivité variable ou d'épaisseur variable.

Application: Vitrages utilisant des cellules électrochromes, et filtres absorption variable.



FR 2 689 655 - A1



## CELLULE ELECTROCHROME A COLORATION HOMOGENE ET RAPIDE

L'invention concerne une cellule électrochrome dont la bonne homogénéité de couleur permet d'envisager des applications sur des grandes surfaces (fenêtres par exemple).

5 De telles cellules sont capables de passer d'un état transparent à un état coloré et donc absorbant sous l'action d'un champ électrique, et revêtent un intérêt particulier dans les applications de confort comme les vitrages destinés à l'automobile (rétroviseur anti-éblouissement) ou au bâtiment. Ainsi le changement de transmission et de réflectivité du matériau peut être exploité dans des dispositifs  
10 10 d'affichage et pour des vitres "intelligentes" qui adaptent la transmission à l'intensité de la lumière du jour. Plus précisément, le changement d'état peut s'opérer typiquement par insertions simultanées d'électrons et de cations ou par désinsertions d'électrons et d'anions dans le matériau électrochrome, les ions étant fournis par un électrolyte présent dans la cellule.

15 Néanmoins, la fabrication de cellules de grande taille se heurte actuellement à un problème d'uniformité de couleur et de vitesse de réponse due à la résistivité des électrodes employées.

En effet, une cellule électrochrome est constituée d'une couche de matériau électrochrome couplée à une couche d'électrolyte, l'ensemble des deux  
20 20 couches étant inséré entre deux électrodes de commande. Ces électrodes sont généralement réalisées par dépôt d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) sur lame de verre permettant de disposer d'électrodes transparentes. Ces électrodes présentent cependant l'inconvénient majeur d'avoir une résistivité suffisamment élevée et une épaisseur suffisamment faible pour conserver la transparence de la lame de verre,  
25 conduisant à une résistance de l'ordre de quelques dizaines d'ohms.

Une telle résistance crée une chute de tension le long de l'électrode, ayant pour conséquence une faible densité de courant dans les zones éloignées des bornes d'adressage et donc une inhomogénéité de couleur et un temps de réponse élevé. De plus, il n'est pas possible de compenser la résistivité élevée de l'ITO par  
30 30 l'application d'une tension d'alimentation élevée sous peine de détruire l'électrolyte. Pour pallier ce problème on pourrait envisager d'utiliser des électrodes adressées tête bêche comme l'illustre la figure 1, cherchant à compenser entre les

deux électrodes ( $F_1$ ) et ( $F_2$ ) les chutes de tension au sein desdites électrodes, cependant un tel dispositif ne parvient pas à réaliser une cellule bien homogène en couleur. On s'est aperçu que ceci est du aux résistances respectives des électrodes et de la couche d'électrolyte (E) couplée à la couche d'électrochrome (M).

5 Typiquement les résistivités de l'ITO et de l'électrolyte sont respectivement  $\rho_{ITO}$  et  $\rho_E$  et sont les suivantes :

$$\rho_{ITO} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ W.cm}$$

$$\rho_E = 15 \text{ W.cm}$$

Compte tenu du passage du courant qui circule entre les deux lignes métalliques ( $P_1$ ) et ( $P_2$ ) permettant d'adresser les deux électrodes ( $F_1$ ) et ( $F_2$ ), les 10 résistances  $R_{ITO}$  et  $R_E$  sont :

$$R_{ITO} = \frac{\rho_{ITO} \times L}{L \times d}$$

$$R_E = \frac{\rho_E \times a}{L \times L}$$

15 Si  $d$  est l'épaisseur de la couche d'ITO (de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ )  
 $a$  est l'épaisseur de la couche d'électrolyte (de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}$ )  
 $L$  étant la dimension de la cellule carrée (de l'ordre de 10cm) on obtient  $R_{ITO} \approx 30 \Omega$  et  $R_E = 15 \cdot 10^{-4} \Omega$ .

20 Ce qui fait apparaître que la couche d'électrolyte est beaucoup plus conductrice que la couche d'ITO, d'où un écrantage du potentiel appliqué sur ( $F_2$ ) qui rend impossible la compensation de la chute de tension introduite dans l'électrode ( $F_1$ ). Pour obtenir une coloration rapide on cherche à maintenir un potentiel le plus élevé possible à la surface de l'électrode ( $F_1$ ).

25 C'est pourquoi l'invention propose une cellule electrochrome utilisant des moyens permettant d'imposer une tension constante et élevée sur la couche electrochrome (M). Plus précisément, l'invention propose une cellule electrochrome comprenant une couche de matériau electrochrome (M), une couche d'électrolyte (E), une première électrode ( $F_1$ ) d'application de tension au matériau electrochrome 30 et une deuxième électrode ( $F_2$ ) d'application de tension à la couche d'électrolyte, la première électrode étant susceptible d'être raccordée à une source de tension par au moins un point d'alimentation situé à la périphérie de l'électrode, caractérisée en ce que la cellule comporte des moyens pour homogénéiser la valeur de la résistance

entre le point d'alimentation et les différents points de la couche de matériau électrochrome.

Ces moyens pour homogénéiser peuvent comprendre un réseau de conducteurs déposés contre la première électrode et répartis sur la surface de celle-ci.

Ces moyens peuvent aussi comprendre une couche compensatrice (C) présentant une résistance dans le sens perpendiculaire au plan de cette couche, la résistance d'un élément de surface unitaire de la couche étant variable en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation. La variation de 10 la résistance peut être obtenue en utilisant une couche compensatrice (C) d'épaisseur variable en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation. Pour obtenir une variation de résistance on peut également utiliser un matériau de résistivité variable en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation, par exemple un matériau dopé dont le dopage 15 varie localement en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation.

Les électrodes ( $F_1$ ) et ( $F_2$ ) sont de préférence des substrats transparents ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) recouverts de couches d'oxyde d'indium et d'étain ( $I_1$ ) et ( $I_2$ ).

L'invention est particulièrement intéressante pour réaliser des fenêtres à 20 transparence contrôlée et des filtres à absorption variable.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre et des figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 représente une cellule électrochrome utilisant deux électrodes adressées tête bêche ;

25 - la figure 2 représente un premier exemple de cellule électrochrome selon l'invention, utilisant un réseau de lignes conductrices ;

- la figure 3 illustre un second exemple de cellule électrochrome selon l'invention, utilisant une couche compensatrice (C) d'épaisseur variable :

30 . la figure 3a montre l'ensemble des différentes couches constituant cet exemple de cellule

. la figure 3b indique des éléments unitaires résistifs, au sein de l'électrode ( $F_1$ ) et de la couche compensatrice (C).

Une cellule électrochrome selon l'invention peut typiquement être constituée de deux lames de verre recouvertes d'ITO, d'une couche de matériau électrochrome (M) et d'une couche d'électrolyte (E). L'électrochrome peut typiquement être l'oxyde de tungstène  $WO_3$ , capable de passer d'un état transparent à un état coloré par insertions simultanées d'électrons et de cations tels que les ions

$H^+$  ou  $Li^+$  fournis par la couche d'électrolyte (E). A titre d'exemple, une couche de 0,3  $\mu m$  d'épaisseur d'oxyde de tungstène  $WO_3$  est capable de passer d'une transmission supérieure à 90% à une transmission inférieure à 10 % lorsque le taux d'insertion est élevé. Parmi les autres oxydes se colorant par insertion de cations on peut citer également les composés  $V_2O_5$  ou bien encore  $TiO_2$ . Les méthodes de réalisation de couches minces de ces oxydes sont les méthodes classiques telles que l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique ou les méthodes sol-gel. De préférence l'électrolyte est un polymère élastomère ou un gel facile à utiliser dans les dimensions imposées par une taille importante de cellule. On peut ainsi utiliser du polyoxyéthylène chargé en perchlorate de lithium  $LiClO_4$ . L'épaisseur de l'électrolyte est classiquement voisine d'une centaine de microns.

Les électrodes transparentes utilisées dans la cellule selon l'invention peuvent être deux lames de verre recouvertes d'un dépôt d'oxyde d'indium et d'étain. Typiquement l'épaisseur de la couche d'ITO est voisine de 150nm de manière à conférer une bonne transparence aux électrodes ( $F_1$ ) et ( $F_2$ ) mais conduisant à une résistance suffisamment élevée pour générer une chute de tension le long de cette électrode par rapport au lieu d'application de tension dans le cas où l'application de tension se fait selon une ligne conductrice ( $P_1$ ) représentant un côté de l'électrode ( $F_1$ ).

Il est également possible d'appliquer une tension sur ( $F_1$ ) par le pourtour de cette électrode tel que représenté sur la figure 2 qui illustre une configuration possible de cellule électrochrome selon l'invention. Cet exemple de réalisation utilise des lignes conductrices pouvant être déposées selon les méthodes classiques de sérigraphie, d'évaporation ou sputtering au travers d'un masque. Il est nécessaire que ces lignes restent de très fine épaisseur pour ne perturber qu'au minimum la transparence de la cellule. Le dépôt peut être effectué sur le substrat recouvert d'ITO ou bien encore avantageusement directement sur le substrat, l'ensemble étant ensuite recouvert d'une fine couche d'ITO.

Cela permet de conserver une très bonne stabilité chimique de la cellule. En effet lorsque sous tension les ions de l'électrolyte diffusent dans le matériau électrochrome, il est préférable qu'ils n'arrivent pas directement en contact avec les lignes conductrices. Dans cet exemple la résistance totale de l'électrode ( $F_1$ ) peut être considérée comme un réseau de petites électrodes, chaque chute de tension générée au sein d'une résistance élémentaire étant beaucoup plus faible et

permettant d'homogénéiser fortement la tension appliquée sur la couche electrochrome et par là même la coloration de la cellule. Les moyens employés dans cet exemple présentent l'intérêt d'être très simples de réalisation.

Il est également possible d'homogénéiser la tension appliquée sur la

5 cellule electrochrome en introduisant entre l'électrode ( $F_1$ ) et la couche de matériau electrochrome (M) une couche compensatrice (C). Cette couche compensatrice (C) peut être telle que la résistance résultante égale à la somme de la résistance de l'électrode ( $F_1$ ) et de la résistance de la couche compensatrice (C) soit constante pour tout élément de surface unitaire en contact avec la couche de matériau

10 electrochrome (M). L'exemple suivant concerne une couche (C) compensatrice d'épaisseur variable le long d'un axe Y comme l'illustre la figure 3b. Dans le cas présent, l'électrode ( $F_1$ ) est mise sous tension par l'intermédiaire d'une ligne métallique ( $P_1$ ) et l'axe Y est perpendiculaire à ladite ligne ( $P_1$ ).

Dans cet exemple la résistance de la couche d'ITO le long de l'axe Y est

15 la suivante :  $R_{ITO}(y) = \frac{\rho_{ITO} \times y}{L \times d}$ .

La couche compensatrice introduite référencée (C) sur le schéma de la figure 3 doit avoir une résistance  $R_C(y)$  le long de l'axe Y telle que la résistance résultante soit constante le long de cet axe. Ainsi la tension appliquée du côté de la couche electrochrome (M) peut également être constante suivant y, il en est de

20 même pour la tension appliquée du côté de la couche d'électrolyte (E) comme il a été explicité précédemment, c'est pourquoi une telle configuration permet d'obtenir une différence de potentiel homogène entre ( $F_1$ ) et l'électrolyte, créant par la même une coloration uniforme et rapide au sein de la cellule electrochrome. De préférence on cherche à réaliser la condition  $R_{ITO}(y) + R_C(y) = R_{ITO}(L)$  (soit encore

25  $R_C(y) = \frac{\rho_{ITO}}{d} \left( 1 - \frac{y}{L} \right)$ ).

De préférence il s'agit d'un "coin" c'est-à-dire d'une couche dont l'épaisseur en  $y = L$  est nulle. Cette couche peut être en verre de résistivité  $r_C$  allant d'environ  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ . Typiquement pour une cellule carrée de côté  $L = 30 \text{ cm}$  on peut prendre une couche (C) de verre dont l'épaisseur maximale est de l'ordre du micromètre ou même moins, par exemple 100 nm. Une telle couche en coin d'épaisseur variable peut être obtenue par évaporation ou sputtering en utilisant un cache qui défile à vitesse constante devant l'échantillon. On peut aussi effectuer le dépôt par trempage (sol/gel) avec une vitesse d'étirement variable.

L'épaisseur maximale de la couche à l'extrémité du coin est en première approximation  $e = \frac{2R_i L^2}{\rho_c}$ ,  $R_i$  étant la résistance par carré de la couche d'ITO ( $F_1$ ).

Le tableau suivant donne à titre d'exemple des valeurs approximatives de résistivité de la couche de compensation pour diverses hypothèses d'épaisseur

5 maximale  $e$  et de cette couche et de résistance par carré  $R_i$  de la couche d'ITO. La longueur de la cellule est choisie par exemple égale à 30 cm.

$\rho_c [\Omega .cm]$

$e$	$R_i = 10 \Omega$	$30 \Omega$	$100 \Omega$	$1000 \Omega$
1 $\mu m$	$1,8 \cdot 10^8 \Omega.cm$	$5,4 \cdot 10^8 \Omega.cm$	$1,8 \cdot 10^9 \Omega.cm$	$1,8 \cdot 10^{10} \Omega.cm$
100 nm	$1,8 \cdot 10^9 \Omega.cm$	$5,4 \cdot 10^9 \Omega.cm$	$1,8 \cdot 10^{10} \Omega.cm$	$1,8 \cdot 10^{11} \Omega.cm$

10

Un dispositif électrochrome muni d'une couche de compensation selon l'invention permet d'utiliser des plaques revêtues d'ITO de résistivité plus élevée qui sont moins chères et qui de plus ont une meilleure transmission dans le visible

15 et dans l'infrarouge.

Pour compenser les éventuels défauts de la couche compensatrice (C) créant localement une résistance plus faible, il est possible d'intercaler entre la couche (C) et la couche électrochrome (M) une couche de photoconducteur ( $P_C$ ). En effet aux endroits où il y a diminution de résistance, l'électrochrome en regard est

20 plus coloré, écrantant partiellement le photoconducteur rendu moins conducteur. En ces endroits les électrons sont repoussés vers des régions moins colorées ; on obtient ainsi une compensation de la chute de résistance locale qui permet de parfaire l'homogénéité de couleur de la cellule électrochrome.

**REVENDICATIONS**

1. Cellule électrochrome comprenant une couche de matériau électrochrome (M), une couche d'électrolyte (E), une première électrode (F<sub>1</sub>) d'application de tension au matériau électrochrome et une deuxième électrode (F<sub>2</sub>) d'application de tension à la couche d'électrolyte, la première électrode étant susceptible d'être raccordée à une source de tension par au moins un point d'alimentation situé à la périphérie de l'électrode, caractérisée en ce que la cellule comporte des moyens pour homogénéiser la valeur de la résistance entre le point d'alimentation et les différents points de la couche de matériau électrochrome.
2. Cellule électrochrome selon la revendication 1, caractérisée en ce que les moyens pour homogénéiser la valeur de la résistance comprennent un réseau de conducteurs déposés contre la première électrode (F<sub>1</sub>) et répartis sur la surface de celle-ci.
3. Cellule électrochrome selon la revendication 2, caractérisée en ce que le réseau de conducteurs est déposé sur un substrat transparent, l'ensemble substrat et réseau de conducteurs étant recouvert d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain.
4. Cellule électrochrome selon la revendication 1, caractérisée en ce que les moyens pour homogénéiser la valeur de la résistance comprennent une couche compensatrice (C) présentant une résistance dans le sens perpendiculaire au plan de cette couche, la résistance d'un élément de surface unitaire de la couche étant variable en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation.
5. Cellule électrochrome selon la revendication 4, caractérisée en ce que la couche (C) possède une épaisseur variable en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation.
6. Cellule électrochrome selon la revendication 5, caractérisée en ce que la couche (C) possède une résistivité variable en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation.
7. Cellule électrochrome selon la revendication 5, caractérisée en ce que la couche (C) est constituée d'un matériau dopé, dont le dopage varie en fonction de la distance entre l'élément de surface et le point d'alimentation.

1/2

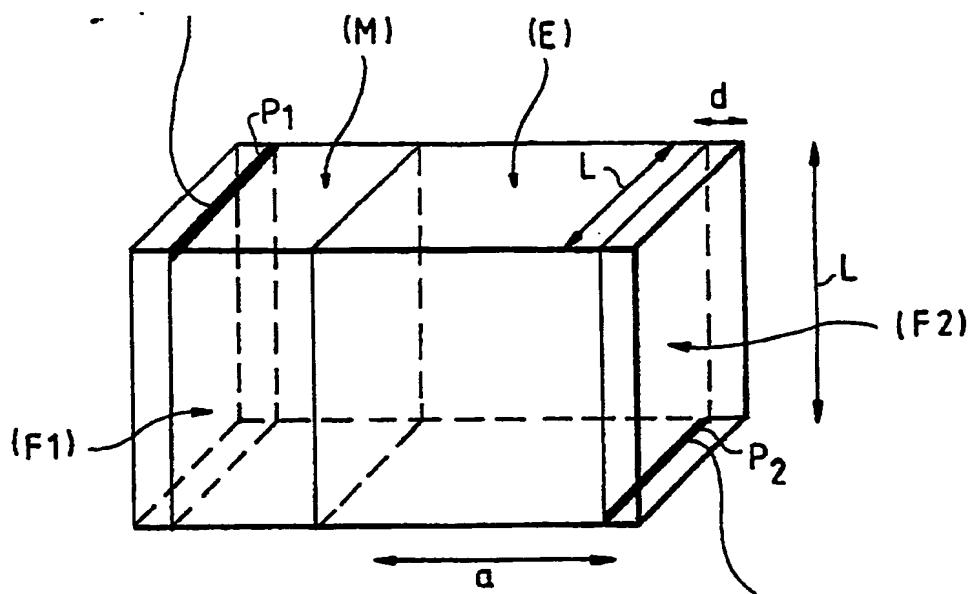


FIG.1

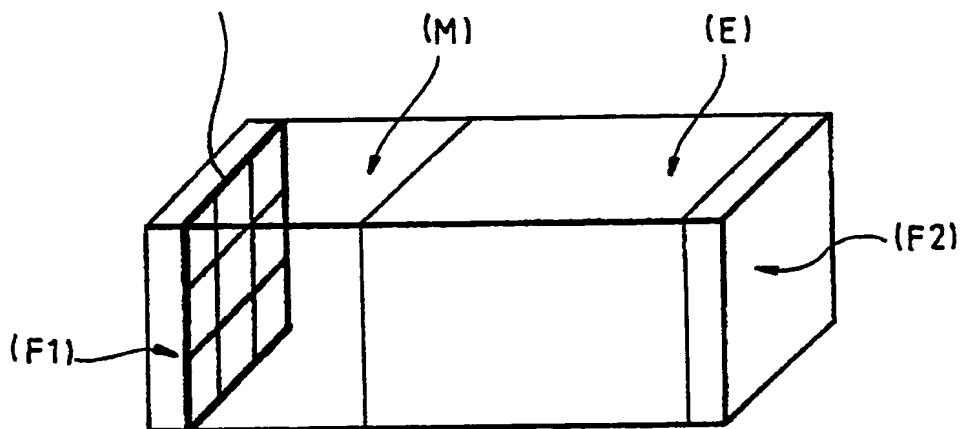


FIG. 2

2/2

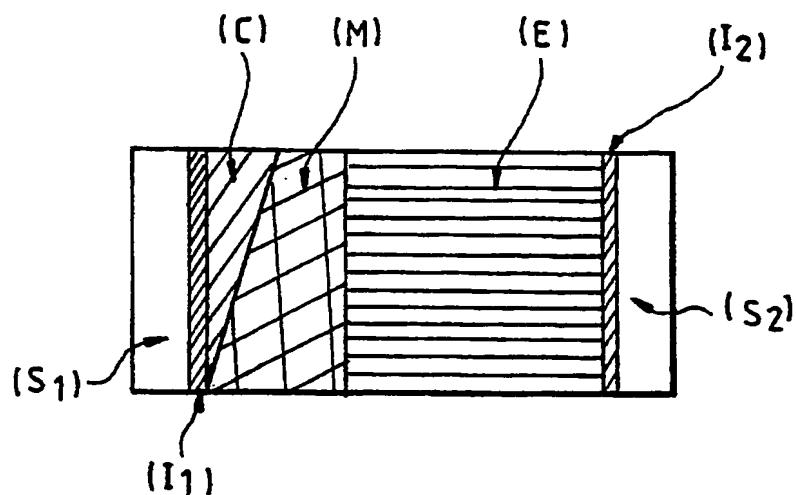


FIG. 3a

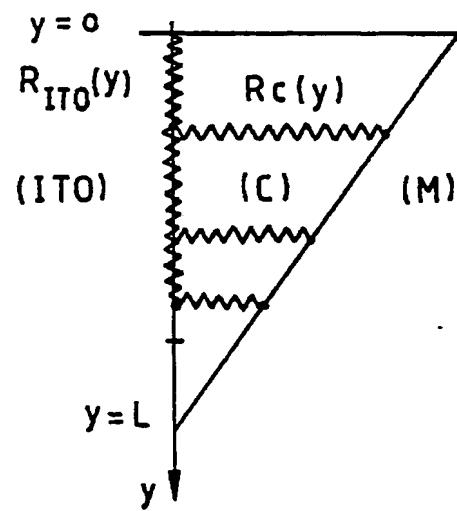


FIG. 3b

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFR 9203999  
FA 474455

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 874 229 (ITO) * colonne 1, ligne 56 - colonne 3, ligne 34 *	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 44 (P-337)(1767) 23 Février 1985 & JP-A-59 184 328 (NISSAN) * abrégé *	1-3
X	EP-A-0 304 198 (GENERAL MOTORS) * page 4, ligne 21 - page 7, ligne 26 *	1,4
X	US-A-4 768 865 (GREENBERG) * colonne 2, ligne 59 - colonne 4, ligne 66 *	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 241 (P-232)(1386) 26 Octobre 1983 & JP-A-58 129 423 (ASAHI GLASS) * abrégé *	1,4-6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		G02F
1		
		Date d'achèvement de la recherche
		09 DECEMBRE 1992
		Examinateur
		DIOT P.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		